

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10152673

PUBLICATION DATE : 09-06-98

APPLICATION DATE : 30-09-97

APPLICATION NUMBER : 09265979

APPLICANT : HITACHI CHEM CO LTD;

INVENTOR : OTSUKI HIROTO;

INT.CL. : C09K 3/14 B24B 37/00 C01F 17/00 C08K 3/22 C08L101/00 C09C 1/68 H01L 21/304

TITLE : CERIUM OXIDE ABRASIVE AND METHOD FOR POLISHING SUBSTRATE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an abrasive which can be used for polishing a surface to be polished not only with no flaws, but also with high speed, by preparing a primary powder of CeO_2 which has specific values with respect to a range, a central value, and a maximum value for particle diameters; mixing the primary powder with an aqueous solution containing ammonium polyacrylate as a dispersant; and processing the mixture into a slurry comprising a powder having specific values with respect to a range, a central value, and a maximum value for particle diameters, dispersed in the solution.

SOLUTION: A cerium compound such as $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is calcined at 600 to 900°C for 5 to 300min under an oxidative atmosphere to produce CeO_2 , then the product is crushed using a jet mill, thereby obtaining a primary CeO_2 powder having a particle diameter range of 10 to 600nm, a central value of 100 to 250nm and a maximum value of 600nm or less. The CeO_2 powder is mixed with an aqueous solution of a dispersant such as ammonium polyacrylate, and the mixture is subjected to ultrasonic dispersion with stirring, to thereby prepare a slurry. The slurry is diluted with additional water and is passed through a filter, to obtain an abrasive in a slurry form containing, dispersed therein, a CeO_2 powder having a specific surface area of 7 to 45m²/g, a Zeta potential of -100mV to -10mV, an average particle diameter of 200 to 400nm, a width for a half value in a particle size distribution of 300nm or less and a pH of 7 to 10.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The cerium oxide abrasive material containing the slurry distributed through the cerium oxide particle whose median of particle diameter the median of the diameter of a primary particle is 30-250nm, and is 150-600nm.

[Claim 2] The cerium oxide abrasive material containing the slurry distributed through the cerium oxide particle whose median of particle diameter the median of the diameter of a primary particle is 100-250nm, and is 150-350nm.

[Claim 3] The cerium oxide abrasive material containing the slurry distributed through the cerium oxide particle whose median of particle diameter the median of the diameter of a primary particle is 30-70nm, and is 250-600nm.

[Claim 4] A cerium oxide abrasive material claim 1 whose overall diameter of a cerium oxide particle is 3000nm or less - given [3 each] in a term.

[Claim 5] The cerium oxide abrasive material according to claim 1 or 2 whose overall diameter of a primary particle is 600nm or less.

[Claim 6] The cerium oxide abrasive material according to claim 1 or 2 whose diameter of a primary particle is 10-600nm.

[Claim 7] The cerium oxide abrasive material according to claim 3 whose diameter of a primary particle is 10-100nm.

[Claim 8] A cerium oxide abrasive material claim 1 whose medium is water - given [7 each] in a term.

[Claim 9] A cerium oxide abrasive material claim 1 in which a slurry contains a dispersant - given [8 each] in a term.

[Claim 10] A cerium oxide abrasive material claim 1 which is at least one sort as which a dispersant is chosen from a water-soluble organic macromolecule, a water-soluble anionic surfactant, a water-soluble nonionic surfactant, and a water-soluble amine - given [9 each] in a term.

[Claim 11] The cerium oxide abrasive material according to claim 10 whose dispersant is polyacrylic acid ammonium salt.

[Claim 12] The cerium oxide abrasive material containing the slurry which made the water containing polyacrylic acid ammonium salt distribute a cerium oxide particle.

[Claim 13] A cerium oxide abrasive material claim 1 whose cerium oxide particle is the cerium oxide which calcinated the carbonic acid cerium - given [12 each] in a term.

[Claim 14] The method of grinding the substrate characterized by grinding a substrate predetermined by the cerium oxide abrasive material claim 1 - given [13 each] in a term.

[Claim 15] The method of grinding a substrate according to claim 14 a predetermined substrate is the semiconductor chip with which the silica film was formed.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a cerium oxide abrasive material and the method of grinding a substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] It sets to the production process of a semiconductor device conventionally, and they are plasma CVD and low voltage. - Generally the abrasive material of a colloidal silica system is examined as a chemical machinery abrasive material for carrying out flattening of the inorganic insulator layer layer, such as SiO₂ insulator layer formed by approaches, such as CVD. The abrasive material of a colloidal silica system carries out grain growth of the silica particle by the approach of pyrolyzing a silicic acid tetrachloride, and is manufacturing by performing pH adjustment with the alkali solution which does not contain alkali metal, such as ammonia. However, the polish rate of an inorganic insulator layer does not have sufficient rate, but such an abrasive material has a technical technical problem called a low polish rate in utilization. On the other hand, the cerium oxide abrasive material is used as glass surface polish for photo masks. A cerium oxide particle has a low degree of hardness compared with a silica particle or an alumina particle, therefore since a blemish cannot go into a polish front face easily, it is useful to finishing mirror polishing. Moreover, cerium oxide has the activity chemically property so that it may be known as a strong oxidizer. Taking advantage of this advantage, application to the chemical machinery abrasive material for insulator layers is useful. However, if the glass surface polishing-acids-ized cerium abrasive material for photo masks is applied to inorganic insulator layer polish as it is, primary particle diameter will be large, therefore a polish blemish visually observable on an insulator layer front face will keep close.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention offers the cerium oxide abrasive material which can grind polished surfaces-ed, such as SiO₂ insulator layer, at a high speed without a blemish, and the method of grinding a substrate.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The cerium oxide abrasive material of this invention contains the slurry distributed through the cerium oxide particle whose median of particle diameter the median of the diameter of a primary particle is 30-250nm, and is 150-600nm. Moreover, the cerium oxide abrasive material of this invention can contain the slurry distributed through the cerium oxide particle whose median of particle diameter the median of the diameter of a primary particle is 100-250nm, and is 150-350nm. By the above-mentioned cerium oxide particle, the overall diameter of a primary particle has desirable 600nm or less, and, as for the diameter of a primary particle, it is desirable that it is 10-600nm.

[0005] Moreover, the cerium oxide abrasive material of this invention can contain the slurry distributed through the cerium oxide particle whose median of particle diameter the median of the diameter of a primary particle is 30-70nm, and is 250-600nm. As for the diameter of a primary particle, by the above-mentioned cerium oxide particle, it is desirable that it is 10-100nm. As for the overall diameter of a

cerium oxide particle, in the cerium oxide abrasive material of this invention, it is desirable that it is 3000nm or less.

[0006] The dispersant which is at least one sort which can use water as a medium, for example, is chosen from a water-soluble organic macromolecule, a water-soluble anionic surfactant, a water-soluble nonionic surfactant, and a water-soluble amine is used, and polyacrylic acid ammonium salt is desirable. The cerium oxide with which the cerium oxide particle calcinated the carbonic acid cerium is used preferably. Predetermined substrates, such as a semiconductor chip with which it is the cerium oxide abrasive material of this invention, for example, the silica film was formed, can be ground.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Generally cerium oxide is obtained by calcinating cerium compounds, such as a carbonate, a sulfate, and an oxalate. Although high-speed polish is so possible that crystallinity is so good that SiO₂ insulator layer formed with a TEOS-CVD method etc. has large primary particle diameter and there is little crystal distortion, there is an inclination for a polish blemish to tend to enter. Then, the cerium oxide particle used by this invention is produced without raising crystallinity not much. Moreover, since it is used for semiconductor chip polish, as for the content of alkali metal and halogens, it is desirable to hold down to 1 ppm or less. The abrasive material of this invention is the thing of a high grade, and 1 ppm or less and aluminum of Na, K, Si, Mg, calcium, Zr, Ti, nickel, Cr, and Fe are 10 ppm or less, respectively.

[0008] In this invention, the calcinating method can be used as an approach of producing a cerium oxide particle. However, in order to produce the particle into which a polish blemish does not go, low-temperature baking which does not raise crystallinity as much as possible is desirable. Since the oxidation temperature of a cerium compound is 300 degrees C, 600 degrees C or more 900 degrees C or less of burning temperature are desirable. calcinating a carbonic acid cerium according to oxidizing atmospheres, such as oxygen gas, below 600 degrees C or more 900 degrees C for 5 to 300 minutes -- it is desirable. Wet grinding, such as dry grinding, such as a jet mill, and a bead mill, can grind the calcinated cerium oxide. The jet mill is explained to 527-532 pages of the 5 volume [of chemical-industry collected works / 6th] No. (1980). When the calcinated cerium oxide was ground by dry grinding, such as a jet mill, generating of the grinding remainder was observed.

[0009] The cerium oxide slurry in this invention is obtained by distributing the constituent which consists of a dispersant the cerium oxide particle and water which were collected from the water solution containing the cerium oxide particle manufactured by the above-mentioned approach, or this water solution, and if needed. Although there is no limit in the concentration of a cerium oxide particle here, 0.1 - 10% of the weight of the range is desirable from the ease of dealing with it of suspension. Moreover, as a dispersant, water-soluble amines, such as water-soluble nonionic surfactants, such as water-soluble anionic detergents, such as water-soluble organic giant molecules, such as an acrylic-acid polymer and its ammonium salt, a methacrylic-acid polymer and its ammonium salt, and polyvinyl alcohol, a lauryl ammonium sulfate, and polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate ammonium, the polyoxyethylene lauryl ether, and polyethylene-glycol monostearate, monoethanolamine, and diethanolamine, etc. are mentioned as what does not contain metal ions. Polyacrylic acid ammonium salt, especially the polyacrylic acid ammonium salt of weight average molecular weight 5000-20000 are desirable. The addition of these dispersants has the desirable range of 0.01 to 5 weight sections to dispersibility, sedimentation tightness, etc. of a particle in a slurry to the cerium oxide particle 100 weight section, and in order to heighten the dispersion effect, it is desirable to put in into a disperser at a particle and coincidence at the time of distributed processing. [weight]

[0010] As an approach of making these cerium oxide particles distributing underwater, a homogenizer, an ultrasonic disperser, a ball mill, etc. can be used other than distributed processing by the usual agitator. In order to distribute especially a cerium oxide particle as a particle 1 micrometer or less, it is desirable to use wet dispersers, such as a ball mill, a vibration ball mill, a planet ball mill, and a medium churning type mill. Moreover, the alkaline substance which does not contain metal ions, such as aqueous ammonia, after the time of distributed processing or processing can be added to raise the alkalinity of a slurry. Although the cerium oxide abrasive material of this invention may use the above-mentioned

slurry as it is, it can add additives, such as N,N-diethylethanolamine, N,N-dimethylethanolamine, and aminoethylethanolamine, and can be made into an abrasive material.

[0011] The median of the diameter of a primary particle which constitutes the cerium oxide particle distributed by the slurry of this invention is 30-250nm, and the median of particle diameter is 150-600nm. The median of the diameter of a primary particle cannot grind polished surfaces-ed, such as SiO₂ insulator layer, at a high speed, if the median of less than 30nm or particle diameter is less than 150nm, but if the median of particle diameter exceeds 600nm or the median of the diameter of a primary particle exceeds 250nm, a blemish will occur in polished surfaces-ed, such as SiO₂ insulator layer. Moreover, a polish rate becomes it small that the cerium oxide particle whose median of particle diameter the median of the diameter of a primary particle is 100-250nm, and is 150-350nm is desirable, and each median is under the above-mentioned lower limit, and if a upper limit is exceeded, it will be easy to generate a blemish. By the above-mentioned cerium oxide particle, the overall diameter of a primary particle has desirable 600nm or less, and, as for the diameter of a primary particle, it is desirable that it is 10-600nm. If a primary particle exceeds a upper limit for 600nm, it will be easy to generate a blemish, and a polish rate becomes it small that it is less than 10nm. Moreover, a polish rate becomes it small that the cerium oxide particle whose median of particle diameter the median of the diameter of a primary particle is 30-70nm, and is 250-600nm is desirable, and each median is under the above-mentioned lower limit, and if a upper limit is exceeded, it will be easy to generate a blemish. By the above-mentioned cerium oxide particle, a polish rate becomes it small that it is desirable that it is 10-100nm as for the diameter of a primary particle, and a primary particle is less than 10nm, and if a upper limit is exceeded, a blemish will become easy to generate 100nm. As for the overall diameter of a cerium oxide particle, in the cerium oxide abrasive material of this invention, it is desirable that it is 3000nm or less. If the overall diameter of a cerium oxide particle exceeds 3000nm, it will be easy to generate a blemish.

[0012] The grinding remainder is contained in the cerium oxide particle which ground baking cerium oxide by dry grinding, such as a jet mill, this grinding remaining particle differs from the floc which the primary particle re-condensed, the stress at the time of polish breaks, it is presumed that an activity side is generated, and it is thought that it has contributed to grinding polished surfaces-ed, such as SiO₂ insulator layer, at a high speed without a blemish. The grinding remaining particle 3000nm or less can be included in the slurry of this invention.

[0013] By this invention, the diameter of a primary particle is measured by observation by the scanning electron microscope (for example, S- by Hitachi, Ltd. 900 mold). The cerium oxide particle diameter which is a slurry particle is measured with a laser diffraction method (for example, Master[by the MARUBANINSUTSURI face company] Sizer microplus, a refractive index: 1.9285, light source:helium-Ne laser, absorption 0).

[0014] The aspect ratio of the primary particle which constitutes the cerium oxide particle distributed by the slurry of this invention has 1-2, and a desirable median 1.3. An aspect ratio is measured by observation by the scanning electron microscope (for example, S- by Hitachi, Ltd. 900 mold). The value of structure parameter:Y which is the analysis by the powder X-ray lied belt method (RIETAN-94) as a cerium oxide particle distributed by the slurry of this invention, and expresses isotropic minute distortion can use the or more 0.01 cerium oxide particle which is 0.70 or less. It can grind at a high speed, without giving a blemish to a ground front face by using the cerium oxide particle which has such crystal distortion.

[0015] The specific surface area of the cerium oxide particle distributed by the slurry of this invention has desirable 7-45m²/g. If specific surface area is under 7m²/g, it will become that it is easy to give a blemish to a ground front face, and when 45m²/g is exceeded, it is in the inclination for a polish rate to become slow. The specific surface area of the cerium oxide particle of a slurry is the same as the specific surface area of the cerium oxide particle distributed. The F-potential of the cerium oxide particle in the slurry of this invention has -100mV or more desirable -10mV. It can grind at a high speed, without making dispersibility of a cerium oxide particle good by this, and giving a blemish to a ground front face. The half-value width of particle size distribution can set [mean particle diameter] to 300nm or

less the cerium oxide particle distributed by the slurry of this invention by 200nm or more 400nm or less. As for pH of the slurry of this invention, ten or less [7 or more] are desirable, and nine or less [8 or more] are more desirable. After slurry adjustment, it puts into containers, such as polyethylene, and if it will be more preferably used the 7th day or more at 5-55 degrees C, leaving it 30 days or more, generating of a blemish will decrease. The slurry of this invention is excellent in dispersibility, its settling velocity is slow, and 2-hour neglect concentration rate of change is less than 10% in the location of every height in a with a diameter height [1m height of 10cm] circle.

[0016] As the production approach of an inorganic insulator layer that the cerium oxide abrasive material of this invention is used, a low voltage CVD method, a plasma-CVD method, etc. are mentioned. The SiO₂ insulator-layer formation by the low voltage CVD method uses oxygen:O₂ as mono-silane:SiH₄ and a source of oxygen as a source of Si. It is obtained by making this SiH₄-O₂ system oxidation reaction perform at low temperature about 400 degrees C or less. When [at which surface flattening by the elevated-temperature reflow is attained] doping Lynn:P to accumulate, it is desirable to use SiH₄-O₂-PH₃ system reactant gas. A plasma-CVD method has the advantage which can perform the chemical reaction which needs an elevated temperature at low temperature under the usual thermal equilibrium. Two, a capacity-coupling mold and an inductive-coupling mold, are mentioned to a plasma evolution method. As reactant gas, the SiH₄-N₂O system gas which used N₂O as SiH₄ and a source of oxygen, and the TEOS-O₂ system gas (TEOS-plasma-CVD method) which used the tetra-ethoxy silane (TEOS) for the source of Si are mentioned as a source of Si. 250 degrees C - 400 degrees C and reaction pressure have [substrate temperature] the desirable range of 67-400Pa. Thus, elements, such as Lynn and boron, may be doped by SiO₂ insulator layer of this invention.

[0017] The substrate with which the SiO₂ insulator-layer layer was formed as a predetermined substrate on semi-conductor substrates, such as a semi-conductor substrate, i.e., a circuit element, a semi-conductor substrate of the phase where the circuit pattern was formed, and a semi-conductor substrate of the phase where the circuit element was formed, can be used. By grinding the SiO₂ insulator-layer layer formed on such a semi-conductor substrate by the above-mentioned cerium oxide abrasive material, the irregularity of a SiO₂ insulator-layer layer front face is canceled, and it crosses all over a semi-conductor substrate, and considers as a smooth field. Here, the common polish equipment which has an electrode holder holding a semi-conductor substrate and the surface plate (the motor which can change a rotational frequency is attached) which stuck abrasive cloth (pad) as equipment to grind can be used. As abrasive cloth, a common nonwoven fabric, foaming polyurethane, a porosity fluororesin, etc. can be used, and there is especially no limit. Moreover, it is desirable to perform recessing on which a slurry collects to abrasive cloth. Although there is no limit in polish conditions, the low revolution of 100 or less rpm is desirable, and the pressure whose semi-conductor does not jump out of the rotational speed of a surface plate and which is put on a semi-conductor substrate has [like] desirable 1kg/cm² or less to the appearance which a blemish does not generate after polish. While grinding, a slurry is continuously supplied to abrasive cloth with a pump etc. Although there is no limit in this amount of supply, it is desirable that the front face of abrasive cloth is always covered by the slurry.

[0018] the semi-conductor substrate after polish termination -- a stream -- it is desirable to make it dry, after discarding the waterdrop which adhered on the semi-conductor substrate after washing in inside using the spin dryer etc. well. Thus, by forming the 2nd-layer aluminum wiring on the SiO₂ insulator-layer layer by which flattening was carried out, using the above-mentioned cerium oxide abrasive material after forming SiO₂ insulator layer by the above-mentioned approach again, and grinding between the wiring and on wiring, the irregularity on the front face of an insulator layer is canceled, and it crosses all over a semi-conductor substrate, and considers as a smooth field. this process -- predetermined number ***** -- by things, the semi-conductor of a desired number of layers is manufactured.

[0019] The cerium oxide abrasive material of this invention not only in SiO₂ insulator layer formed in the semi-conductor substrate Inorganic insulator layers, such as SiO₂ insulator layer formed in the patchboard which has predetermined wiring, glass, and silicon nitride, Inorganic electric conduction film, such as optical glass, such as photo-mask lens prism, and ITO, The optical integrated circuit, the

optical switching element, and optical waveguide which consists of glass and a crystalline substance ingredient, It is used in order to grind semi-conductor single crystals, such as single crystals for optics, such as an end face of an optical fiber, and a scintillator, a solid-state-laser single crystal, LED silicon on sapphire for blue laser, SiC and GaP, and GaAS, the glass substrate for magnetic disks, the magnetic head, etc.

[0020] Thus, the semi-conductor substrate with which SiO₂ insulator layer was formed with the predetermined substrate in this invention, Inorganic insulator layers, such as a patchboard with which SiO₂ insulator layer was formed, glass, and silicon nitride, Inorganic electric conduction film, such as optical glass, such as photo-mask lens prism, and ITO, The optical integrated circuit, the optical switching element, and optical waveguide which consists of glass and a crystalline substance ingredient, Semi-conductor single crystals, such as single crystals for optics, such as an end face of an optical fiber and a scintillator, a solid-state-laser single crystal, LED silicon on sapphire for blue laser, SiC and GaP, and GaAS, the glass substrate for magnetic disks, the magnetic head, etc. are included.

[0021]

[Example]

2kg of example 1 (production 1 of cerium oxide particle) carbonic-acid cerium hydrates was put into the container made from platinum, and about 1kg of powder of a yellowish-white color was obtained by calcinating in 2-hour air at 800 degrees C. When phase identification was performed for this powder with the X-ray diffraction method, it checked that it was cerium oxide. Baking powder particle diameter was 30-100 microns. When the baking powder particle front face was observed with the scanning electron microscope, the grain boundary of cerium oxide was observed. When the diameter of a cerium oxide primary particle surrounded by the grain boundary was measured, the median of the distribution was 190nm and maximum was 500nm. The value of structure parameter:Y to which an X diffraction detailed survey is performed about baking powder, and the value of structure parameter:X showing the diameter of a primary particle expresses 0.080 and isotropic very small distortion with the analysis by the lied belt method (RIETAN-94) about the result was 0.223. Dry grinding was performed for 1kg of cerium oxide powder using the jet mill. When observed with the scanning electron microscope about the grinding particle, the 3 microns [1 to] big grinding remaining particle and the 0.5 to 1-micron grinding remaining particle other than a particle with small diameter of a primary particle and equivalent size were intermingled. The grinding remaining particle is not the floc of a primary particle. The value of structure parameter:Y to which an X diffraction detailed survey is performed about a grinding particle, and the value of structure parameter:X showing the diameter of a primary particle expresses 0.085 and isotropic very small distortion with the analysis by the lied belt method (RIETAN-94) about the result was 0.264. Consequently, there is almost no diameter variate of a primary particle by grinding, and distortion was introduced into the particle by grinding. Furthermore, the specific-surface-area measurement by the BET adsorption method showed that it was 10m²/g.

[0022] (Production 2 of a cerium oxide particle) 2kg of carbonic acid cerium hydrates was put into the container made from platinum, and about 1kg of powder of a yellowish-white color was obtained by calcinating in 2-hour air at 750 degrees C. When phase identification was performed for this powder with the X-ray diffraction method, it checked that it was cerium oxide. Baking powder particle diameter was 30-100 microns. When the baking powder particle front face was observed with the scanning electron microscope, the grain boundary of cerium oxide was observed. When the diameter of a cerium oxide primary particle surrounded by the grain boundary was measured, the median of the distribution was 141nm and maximum was 400nm. The value of structure parameter:Y to which an X diffraction detailed survey is performed about baking powder, and the value of structure parameter:X showing the diameter of a primary particle expresses 0.101 and isotropic very small distortion with the analysis by the lied belt method (RIETAN-94) about the result was 0.223. Dry grinding was performed for 1kg of cerium oxide powder using the jet mill. When observed with the scanning electron microscope about the grinding particle, the 3 microns [1 to] big grinding remaining particle and the 0.5 to 1-micron grinding remaining particle other than a particle with small diameter of a primary particle and equivalent size were intermingled. The grinding remaining particle is not the floc of a primary particle. The value of

structure parameter:Y to which an X diffraction detailed survey is performed about a grinding particle, and the value of structure parameter:X showing the diameter of a primary particle expresses 0.104 and isotropic very small distortion with the analysis by the lied belt method (RIETAN-94) about the result was 0.315. Consequently, there is almost no diameter variate of a primary particle by grinding, and distortion was introduced into the particle by grinding. Furthermore, the specific-surface-area measurement by the BET adsorption method showed that it was 16m²/g.

[0023] (Production of a cerium oxide slurry) Ultrasonic distribution was performed for 10 minutes, mixing and stirring 1kg of cerium oxide particles, and 23g (40 % of the weight) of polyacrylic acid ammonium salt water solutions and 8977g of deionized water of the above-mentioned production 1 and 2. The obtained slurry was filtered with the 1-micron filter, and the 3wt(s).% abrasive material was obtained by adding deionized water further. Slurry pH was 8.3. Both medians were 200nm when the particle size distribution of a slurry particle were investigated using the laser diffraction method (measuring device: measure by Master[by the MARUBANINSUTSURI face company] Sizer microplus, refractive-index:1.9285, light source:helium-Ne laser, and absorption 0). The particle 780nm or more of the diameter of grain of maximum size was zero volume %. In order to investigate the dispersibility of a slurry, and the charge of a slurry particle, the F-potential of a slurry was investigated. The cerium oxide slurry was put into the measurement cel which has attached the electrode made from platinum in both sides, and the electrical potential difference of 10V was impressed to two electrodes. The slurry particle with a charge moves to a charge and electrode side with a reverse pole by impressing an electrical potential difference. It can ask for the F-potential of a particle by asking for this passing speed. As a result of F-potential measurement, electrification was carried out to minus, respectively and it checked that -50mV - 63mV and an absolute value were large, and dispersibility was good.

[0024] (Polish of an insulator layer layer) Si wafer in which SiO₂ insulator layer produced by the TEOS-plasma-CVD method was made to form was set to the electrode holder which stuck the adsorption pad for substrate installation to hold, on the surface plate which stuck the scouring pad made of porosity urethane resin, the insulator layer side was turned down, the electrode holder was carried, and the weight was carried so that a processing load might become 300 g/cm² further. While the above-mentioned cerium oxide slurry (solid content: 3 % of the weight) was dropped at the rate of 50 cc/min on the surface plate, the surface plate was rotated for 2 minutes by 30rpm, and the insulator layer was ground. The wafer after polish was removed from the electrode holder, a stream is sufficient and the ultrasonic washing machine washed for 20 more minutes after washing. After washing, the spin dryer removed waterdrop and the wafer was dried for 10 minutes with the 120-degree C dryer. As a result of measuring the thickness change before and behind polish using optical interference type thickness measurement equipment, it turned out that an insulator layer (600nm and 580nm (polish rate: 300nm/min., 290nm/min.)) is deleted by this polish, respectively, and it crosses all over a wafer, and has thickness of homogeneity. Moreover, the clear blemish was not seen when the insulator layer front face was observed using the optical microscope.

[0025] 2kg of example 2 (production of cerium oxide particle) carbonic-acid cerium hydrates was put into the container made from platinum, and about 1kg of powder of a yellowish-white color was obtained by calcinating in 2-hour air at 700 degrees C. When phase identification was performed for this powder with the X-ray diffraction method, it checked that it was cerium oxide. Baking powder particle diameter was 30-100 microns. When the baking powder particle front face was observed with the scanning electron microscope, the grain boundary of cerium oxide was observed. When the diameter of a cerium oxide primary particle surrounded by the grain boundary was measured, the median of the distribution was 50nm and maximum was 100nm. The value of structure parameter:Y to which an X diffraction detailed survey is performed about baking powder, and the value of structure parameter:X showing the diameter of a primary particle expresses 0.300 and isotropic very small distortion with the analysis by the lied belt method (RIETAN-94) about the result was 0.350. Dry grinding was performed for 1kg of cerium oxide powder using the jet mill. When observed with the scanning electron microscope about the grinding particle, the 4 microns [2 to] big grinding remaining particle and the 0.5 to 1.2-micron grinding remaining particle other than a particle with small diameter of a primary particle

and equivalent size were intermingled. The grinding remaining particle is not the floc of a primary particle. The value of structure parameter:Y to which an X diffraction detailed survey is performed about a grinding particle, and the value of structure parameter:X showing the diameter of a primary particle expresses 0.302 and isotropic very small distortion with the analysis by the lied belt method (RIETAN-94) about the result was 0.412. Consequently, there is almost no diameter variate of a primary particle by grinding, and distortion was introduced into the particle by grinding. Furthermore, the specific-surface-area measurement by the BET adsorption method showed that it was 40m²/g.

[0026] (Production of a cerium oxide slurry) Ultrasonic distribution was performed for 10 minutes, mixing and stirring 1kg of cerium oxide particles, and 23g (40 % of the weight) of polyacrylic acid ammonium salt water solutions and 8977g of deionized water of the above-mentioned production. The obtained slurry was filtered with the 2-micron filter, and the 3wt(s).% abrasive material was obtained by adding deionized water further. Slurry pH was 8.0. When the particle size distribution of a slurry particle were investigated using the laser diffraction method (measuring device: microplus made from Master Sizer, refractive-index:1.9285), the median was [the particle 1430nm or more of the diameter of grain of maximum size] 0% in 510nm. In order to investigate the dispersibility of a slurry, and the charge of a slurry particle, the F-potential of a slurry was investigated. The cerium oxide slurry was put into the measurement cel which has attached the electrode made from platinum in both sides, and the electrical potential difference of 10V was impressed to two electrodes. The slurry particle with a charge moves to a charge and electrode side with a reverse pole by impressing an electrical potential difference. It can ask for the F-potential of a particle by asking for this passing speed. As a result of F-potential measurement, electrification was carried out to minus and it checked that -64mV and an absolute value were large, and dispersibility was good.

[0027] (Polish of an insulator layer layer) Si wafer in which SiO₂ insulator layer produced by the TEOS-plasma-CVD method was made to form was set to the electrode holder which stuck the adsorption pad for substrate installation to hold, on the surface plate which stuck the scouring pad made of porosity urethane resin, the insulator layer side was turned down, the electrode holder was carried, and the weight was carried so that a processing load might become 300 g/cm² further. While the above-mentioned cerium oxide slurry (solid content: 3 % of the weight) was dropped at the rate of 35 cc/min on the surface plate, the surface plate was rotated for 2 minutes by 30rpm, and the insulator layer was ground. The wafer after polish was removed from the electrode holder, a stream is sufficient and the ultrasonic washing machine washed for 20 more minutes after washing. After washing, the spin dryer removed waterdrop and the wafer was dried for 10 minutes with the 120-degree C dryer. As a result of measuring the thickness change before and behind polish using optical interference type thickness measurement equipment, it turned out that a 740nm (polish rate: 370nm/min.) insulator layer is deleted by this polish, and it crosses all over a wafer, and has thickness of homogeneity. Moreover, the clear blemish was not seen when the insulator layer front face was observed using the optical microscope.

[0028] 2kg of example 3 (production of cerium oxide particle) carbonic-acid cerium hydrates was put into the container made from platinum, and about 1kg of powder of a yellowish-white color was obtained by calcinating in 2-hour air at 800 degrees C. When phase identification was performed for this powder with the X-ray diffraction method, it checked that it was cerium oxide. Baking powder particle diameter was 30-100 microns. When the baking powder particle front face was observed with the scanning electron microscope, the grain boundary of cerium oxide was observed. When the diameter of a cerium oxide primary particle surrounded by the grain boundary was measured, the median of the distribution was 190nm and maximum was 500nm. The value of structure parameter:Y to which an X diffraction detailed survey is performed about baking powder, and the value of structure parameter:X showing the diameter of a primary particle expresses 0.080 and isotropic very small distortion with the analysis by the lied belt method (RIETAN-94) about the result was 0.223. Wet grinding was performed for 1kg of cerium oxide powder using the bead mill. The liquid containing a grinding particle was dried and the ball milling was performed for the desiccation particle. When observed with the scanning electron microscope about the grinding particle, it is ground to the particle of the diameter of a primary particle, and equivalent size, and the big grinding remainder was not seen. The value of structure

parameter:Y to which an X diffraction detailed survey is performed about a grinding particle, and the value of structure parameter:X showing the diameter of a primary particle expresses 0.085 and isotropic very small distortion with the analysis by the lied belt method (RIETAN-94) about the result was 0.300. Consequently, there is almost no diameter variate of a primary particle by grinding, and distortion was introduced into the particle by grinding. Furthermore, the specific-surface-area measurement by the BET adsorption method showed that it was 10m²/g.

[0029] (Production of a cerium oxide slurry) Ultrasonic distribution was performed for 10 minutes, mixing and stirring 1kg of cerium oxide particles, and 23g (40 % of the weight) of polyacrylic acid ammonium salt water solutions and 8977g of deionized water of the above-mentioned production. The obtained slurry was filtered with the 1-micron filter, and the 3wt(s).% abrasive material was obtained by adding deionized water further. Slurry pH was 8.3. When the particle size distribution of a slurry particle were investigated using the laser diffraction method (measuring device: microplus made from MasterSizer, refractive-index:1.9285), the median was [the particle 780nm or more of the diameter of grain of maximum size] 0% in 290nm. In order to investigate the dispersibility of a slurry, and the charge of a slurry particle, the F-potential of a slurry was investigated. The cerium oxide slurry was put into the measurement cel which has attached the electrode made from platinum in both sides, and the electrical potential difference of 10V was impressed to two electrodes. The slurry particle with a charge moves to a charge and electrode side with a reverse pole by impressing an electrical potential difference. It can ask for the F-potential of a particle by asking for this passing speed. As a result of F-potential measurement, electrification was carried out to minus and it checked that -50mV and an absolute value were large, and dispersibility was good.

[0030] (Polish of an insulator layer layer) Si wafer in which SiO₂ insulator layer produced by the TEOS-plasma-CVD method was made to form was set to the electrode holder which stuck the adsorption pad for substrate installation to hold, on the surface plate which stuck the scouring pad made of porosity urethane resin, the insulator layer side was turned down, the electrode holder was carried, and the weight was carried so that a processing load might become 300 g/cm² further. While the above-mentioned cerium oxide slurry (solid content: 3 % of the weight) was dropped at the rate of 35 cc/min on the surface plate, the surface plate was rotated for 2 minutes by 30rpm, and the insulator layer was ground. The wafer after polish was removed from the electrode holder, a stream is sufficient and the ultrasonic washing machine washed for 20 more minutes after washing. After washing, the spin dryer removed waterdrop and the wafer was dried for 10 minutes with the 120-degree C dryer. As a result of measuring the thickness change before and behind polish using optical interference type thickness measurement equipment, it turned out that a 560nm (polish rate: 280nm/min.) insulator layer is deleted by this polish, and it crosses all over a wafer, and has thickness of homogeneity. Moreover, the clear blemish was not seen when the insulator layer front face was observed using the optical microscope.

[0031] 2kg of example 4 (production of cerium oxide particle) carbonic-acid cerium hydrates was put into the container made from platinum, and about 1kg of powder of a yellowish-white color was obtained by calcinating in 2-hour air at 700 degrees C. When phase identification was performed for this powder with the X-ray diffraction method, it checked that it was cerium oxide. Baking powder particle diameter was 30-100 microns. When the baking powder particle front face was observed with the scanning electron microscope, the grain boundary of cerium oxide was observed. When the diameter of a cerium oxide primary particle surrounded by the grain boundary was measured, the median of the distribution was 50nm and maximum was 100nm. The value of structure parameter:Y to which an X diffraction detailed survey is performed about baking powder, and the value of structure parameter:X showing the diameter of a primary particle expresses 0.300 and isotropic very small distortion with the analysis by the lied belt method (RIETAN-94) about the result was 0.350. Wet grinding was performed for 1kg of cerium oxide powder using the bead mill. The liquid containing a grinding particle was dried and the ball milling was performed for the desiccation particle. When observed with the scanning electron microscope about the grinding particle, it is ground to the particle of the diameter of a primary particle, and equivalent size, and the big grinding remainder was not seen. The value of structure parameter:Y to which an X diffraction detailed survey is performed about a grinding particle, and the

value of structure parameter: X showing the diameter of a primary particle expresses 0.302 and isotropic very small distortion with the analysis by the lied belt method (RIETAN-94) about the result was 0.450. Consequently, there is almost no diameter variate of a primary particle by grinding, and distortion was introduced into the particle by grinding. Furthermore, the specific-surface-area measurement by the BET adsorption method showed that it was 40m²/g.

[0032] (Production of a cerium oxide slurry) Ultrasonic distribution was performed for 10 minutes, mixing and stirring 1kg of cerium oxide particles, and 23g (40 % of the weight) of polyacrylic acid ammonium salt water solutions and 8977g of deionized water of the above-mentioned production. The obtained slurry was filtered with the 1-micron filter, and the 3wt(s).% abrasive material was obtained by adding deionized water further. Slurry pH was 8.5. When the particle size distribution of a slurry particle were investigated using the laser diffraction method (measuring device: microplus made from MasterSizer, refractive-index: 1.9285), the median was [the particle 780nm or more of the diameter of grain of maximum size] 0% in 290nm. In order to investigate the dispersibility of a slurry, and the charge of a slurry particle, the F-potential of a slurry was investigated. The cerium oxide slurry was put into the measurement cel which has attached the electrode made from platinum in both sides, and the electrical potential difference of 10V was impressed to two electrodes. The slurry particle with a charge moves to a charge and electrode side with a reverse pole by impressing an electrical potential difference. It can ask for the F-potential of a particle by asking for this passing speed. As a result of F-potential measurement, electrification was carried out to minus and it checked that -65mV and an absolute value were large, and dispersibility was good.

[0033] (Polish of an insulator layer layer) Si wafer in which SiO₂ insulator layer produced by the TEOS-plasma-CVD method was made to form was set to the electrode holder which stuck the adsorption pad for substrate installation to hold, on the surface plate which stuck the scouring pad made of porosity urethane resin, the insulator layer side was turned down, the electrode holder was carried, and the weight was carried so that a processing load might become 300 g/cm² further. While the above-mentioned cerium oxide slurry (solid content: 3 % of the weight) was dropped at the rate of 35 cc/min on the surface plate, the surface plate was rotated for 2 minutes by 30rpm, and the insulator layer was ground. The wafer after polish was removed from the electrode holder, a stream is sufficient and the ultrasonic washing machine washed for 20 more minutes after washing. After washing, the spin dryer removed waterdrop and the wafer was dried for 10 minutes with the 120-degree C dryer. As a result of measuring the thickness change before and behind polish using optical interference type thickness measurement equipment, it turned out that a 400nm (polish rate: 200nm/min.) insulator layer is deleted by this polish, and it crosses all over a wafer, and has thickness of homogeneity. Moreover, the clear blemish was not seen when the insulator layer front face was observed using the optical microscope.

[0034] About Si wafer in which SiO₂ insulator layer produced with the TEOS-CVD method like the example example of a comparison was made to form, it ground using the commercial silica slurry (the Cabot Corp. make, a trade name SS 225). pH of this commercial slurry -- 10.3 -- it is -- SiO₂ particle -- 12.5wt(s)% -- it contains. Polish conditions are the same as an example. Consequently, although the blemish by polish was not seen and polish was made by homogeneity, only the 150nm (polish rate: 75nm/min.) insulator layer layer was able to be deleted by polish for 2 minutes.

[0035]

[Effect of the Invention] The abrasive material of this invention enables it to grind polished surfaces-ed, such as SiO₂ insulator layer, at a high speed without a blemish.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-152673

(43)公開日 平成10年(1998)6月9日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 K 3/14

5 5 0

C 0 9 K 3/14

5 5 0 D

B 2 4 B 37/00

B 2 4 B 37/00

H

C 0 1 F 17/00

C 0 1 F 17/00

A

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/22

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-265979

(22)出願日 平成9年(1997)9月30日

(31)優先権主張番号 特願平8-258770

(32)優先日 平8(1996)9月30日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平8-258774

(32)優先日 平8(1996)9月30日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平8-258776

(32)優先日 平8(1996)9月30日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 吉田 誠人

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72)発明者 芦沢 寅之助

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 寺崎 裕樹

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化セリウム研磨剤および基板の研磨法

(57)【要約】

【課題】 SiO_2 絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に
研磨する酸化セリウム研磨剤を提供する。

【解決手段】 TEOS-CVD法で作製した SiO_2
絶縁膜を形成させたSiウエハを、一次粒子の径が10
～600nmで中央値が30～250nmであり粒子径
の中央値が150～600nmで最大径が3000nm
以下である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリ
ーを含む酸化セリウム研磨剤で研磨する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一次粒子径の中央値が30～250nmであり粒子径の中央値が150～600nmである酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。

【請求項2】 一次粒子径の中央値が100～250nmであり粒子径の中央値が150～350nmである酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。

【請求項3】 一次粒子径の中央値が30～70nmであり粒子径の中央値が250～600nmである酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。

【請求項4】 酸化セリウム粒子の最大径が3000nm以下である請求項1～3各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項5】 一次粒子の最大径が600nm以下である請求項1又は2記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項6】 一次粒子径が10～600nmである請求項1又は2記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項7】 一次粒子径が10～100nmである請求項3記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項8】 媒体が水である請求項1～7各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項9】 スラリーが分散剤を含む請求項1～8各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項10】 分散剤が水溶性有機高分子、水溶性陰イオン界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤及び水溶性アミンから選ばれる少なくとも1種である請求項1～9各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項11】 分散剤がポリアクリル酸アンモニウム塩である請求項10記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項12】 酸化セリウム粒子をポリアクリル酸アンモニウム塩を含有する水に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。

【請求項13】 酸化セリウム粒子が炭酸セリウムを焼成した酸化セリウムである請求項1～12各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項14】 請求項1～13各項記載の酸化セリウム研磨剤で所定の基板を研磨することを特徴とする基板の研磨法。

【請求項15】 所定の基板がシリカ膜が形成された半導体チップである請求項14記載の基板の研磨法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置の製造工程において、プラズマ-CVD、低圧-CVD等の方法で形成される

SiO₂絶縁膜等無機絶縁膜層を平坦化するための化学機械研磨剤としてコロイダルシリカ系の研磨剤が一般的に検討されている。コロイダルシリカ系の研磨剤は、シリカ粒子を四塩化珪酸を熱分解する等の方法で粒成長させ、アンモニア等のアルカリ金属を含まないアルカリ溶液でpH調整を行って製造している。しかしながら、このような研磨剤は無機絶縁膜の研磨速度が十分な速度を持たず、実用化には低研磨速度という技術課題がある。一方、フォトマスク用ガラス表面研磨として、酸化セリウム研磨剤が用いられている。酸化セリウム粒子はシリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、したがって研磨表面に傷が入りにくいことから仕上げ鏡面研磨に有用である。また、酸化セリウムは強い酸化剤として知られるように化学的活性な性質を有している。この利点を活かし、絶縁膜用化学機械研磨剤への適用が有用である。しかしながら、フォトマスク用ガラス表面研磨用酸化セリウム研磨剤をそのまま無機絶縁膜研磨に適用すると、1次粒子径が大きく、そのため絶縁膜表面に目視で観察できる研磨傷が入ってしまう。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、SiO₂絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨することが可能な酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化セリウム研磨剤は、一次粒子径の中央値が30～250nmであり粒子径の中央値が150～600nmである酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含むものである。また本発明の酸化セリウム研磨剤は、一次粒子径の中央値が100～250nmであり粒子径の中央値が150～350nmである酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含むものであることができる。上記の酸化セリウム粒子では、一次粒子の最大径は600nm以下が好ましく、一次粒子径は10～600nmであることが好ましい。

【0005】また本発明の酸化セリウム研磨剤は、一次粒子径の中央値が30～70nmであり粒子径の中央値が250～600nmである酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含むものであることができる。上記の酸化セリウム粒子では、一次粒子径は10～100nmであることが好ましい。本発明の酸化セリウム研磨剤では、酸化セリウム粒子の最大径は3000nm以下であることが好ましい。

【0006】媒体として水を使用することができ、例えば水溶性有機高分子、水溶性陰イオン界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤及び水溶性アミンから選ばれる少なくとも1種である分散剤が使用され、ポリアクリル酸アンモニウム塩が好ましい。酸化セリウム粒子は炭酸セリウムを焼成した酸化セリウムが好ましく使用され

る。本発明の酸化セリウム研磨剤で、例えばシリカ膜が形成された半導体チップ等の所定の基板を研磨することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】一般に酸化セリウムは、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩等のセリウム化合物を焼成することによって得られる。TEOS-CVD法等で形成される SiO_2 絶縁膜は1次粒子径が大きく、かつ結晶歪が少ないほど、すなわち結晶性がよいほど高速研磨が可能であるが、研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明で用いる酸化セリウム粒子は、あまり結晶性を上げないで作製される。また、半導体チップ研磨に使用することから、アルカリ金属およびハロゲン類の含有率は1ppm以下に抑えることが好ましい。本発明の研磨剤は高純度のもので、Na、K、Si、Mg、Ca、Zr、Ti、Ni、Cr、Feはそれぞれ1ppm以下、Alは10ppm以下である。

【0008】本発明において、酸化セリウム粒子を作製する方法として焼成法が使用できる。ただし、研磨傷が入らない粒子を作製するためにできるだけ結晶性を上げない低温焼成が好ましい。セリウム化合物の酸化温度が300℃であることから、焼成温度は600℃以上900℃以下が好ましい。炭酸セリウムを600℃以上900℃以下で5～300分、酸素ガス等の酸化雰囲気中で焼成すること好ましい。焼成された酸化セリウムは、ジェットミル等の乾式粉碎、ビーズミル等の湿式粉碎で粉碎することができる。ジェットミルは例えば化学工業論文第6巻第5号(1980)527～532頁に説明されている。焼成された酸化セリウムをジェットミル等の乾式粉碎で粉碎すると粉碎残りの発生が観察された。

【0009】本発明における酸化セリウムスラリーは、上記の方法により製造された酸化セリウム粒子を含有する水溶液又はこの水溶液から回収した酸化セリウム粒子、水及び必要に応じて分散剤からなる組成物を分散させることによって得られる。ここで酸化セリウム粒子の濃度には制限は無いが、懸濁液の取り扱い易さから0.1～10重量%の範囲が好ましい。また分散剤としては、金属イオン類を含まないものとして、アクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、メタクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、ポリビニルアルコール等の水溶性有機高分子類、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等の水溶性陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート等の水溶性非イオン性界面活性剤、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の水溶性アミン類などが挙げられる。ポリアクリル酸アンモニウム塩、特に重量平均分子量5000～20000のポリアクリル酸アンモニウム塩が好ましい。これらの分散剤の添加量は、スラリー中の粒子の分散性及び沈降防止性などから酸化セリウム粒

子100重量部に対して0.01重量部から5重量部の範囲が好ましく、その分散効果を高めるためには分散処理時に分散機の中に粒子と同時に入れることが好ましい。

【0010】これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他に、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミルなどを用いることができる。特に酸化セリウム粒子を1 μm 以下の微粒子として分散させるためには、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、媒体攪拌式ミルなどの湿式分散機を用いることが好ましい。また、スラリーのアルカリ性を高めたい場合には、分散処理時又は処理後にアンモニア水などの金属イオンを含まないアルカリ性物質を添加することができる。本発明の酸化セリウム研磨剤は、上記スラリーをそのまま使用してもよいが、N、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等の添加剤を添加して研磨剤とすることができる。

【0011】本発明のスラリーに分散される酸化セリウム粒子を構成する一次粒子径の中央値は30～250nmであり、粒子径の中央値は150～600nmである。一次粒子径の中央値が30nm未満又は粒子径の中央値が150nm未満であれば SiO_2 絶縁膜等の被研磨面を高速に研磨することができず、一次粒子径の中央値が250nmを越える又は粒子径の中央値が600nmを越えると SiO_2 絶縁膜等の被研磨面に傷が発生する。また一次粒子径の中央値が100～250nmであり粒子径の中央値が150～350nmである酸化セリウム粒子が好ましく、それぞれの中央値が上記下限値未満であると研磨速度が小さくなり、上限値を越えると傷が発生しやすい。上記の酸化セリウム粒子では、一次粒子の最大径は600nm以下が好ましく、一次粒子径は10～600nmであることが好ましい。一次粒子が600nmを上限値を越えると傷が発生しやすく、10nm未満であると研磨速度が小さくなる。また一次粒子径の中央値が30～70nmであり粒子径の中央値が250～600nmである酸化セリウム粒子が好ましく、それぞれの中央値が上記下限値未満であると研磨速度が小さくなり、上限値を越えると傷が発生しやすい。上記の酸化セリウム粒子では、一次粒子径は10～100nmであることが好ましく、一次粒子が10nm未満であると研磨速度が小さくなり、100nmを上限値を越えると傷が発生しやすくなる。本発明の酸化セリウム研磨剤では、酸化セリウム粒子の最大径は3000nm以下であることが好ましい。酸化セリウム粒子の最大径が3000nmを越えると傷が発生しやすい。

【0012】焼成酸化セリウムをジェットミル等の乾式粉碎で粉碎した酸化セリウム粒子には粉碎残りが含まれ、この粉碎残り粒子は一次粒子が再凝集した凝集体とは異なっており、研磨時の応力により破壊され活性面を

発生すると推定され、 SiO_2 絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨することに寄与していると考えられる。本発明のスラリーには、3000nm以下の粉碎残り粒子を含むことができる。

【0013】本発明で、一次粒子径は走査型電子顕微鏡（例えば（株）日立製作所製 S-900型）による観察で測定する。スラリー粒子である酸化セリウム粒子径はレーザ回折法（例えばマルバーンインスツルメンツ社製 Master Sizer microplus、屈折率：1.9285、光源：He-Neレーザー、吸収0）によって測定する。

【0014】本発明のスラリーに分散された酸化セリウム粒子を構成する一次粒子のアスペクト比は1~2、中央値1.3が好ましい。アスペクト比は走査型電子顕微鏡（例えば（株）日立製作所製 S-900型）による観察で測定する。本発明のスラリーに分散された酸化セリウム粒子として、粉末X線リトベルト法（RIETAN-94）による解析で等方的微小歪を表わす構造パラメーター：Yの値が0.01以上0.70以下である酸化セリウム粒子を使用することができる。このような結晶歪みを有する酸化セリウム粒子を使用することにより、被研磨表面に傷をつけることなく、かつ高速に研磨することができる。

【0015】本発明のスラリーに分散された酸化セリウム粒子の比表面積は7~45 m^2/g が好ましい。比表面積が7 m^2/g 未満だと被研磨表面に傷をつけるやすくなり、45 m^2/g を越えると研磨速度が遅くなる傾向にある。スラリーの酸化セリウム粒子の比表面積は分散される酸化セリウム粒子の比表面積と同じである。本発明のスラリー中の酸化セリウム粒子のゼータ電位は-100mV以上-10mVが好ましい。これにより酸化セリウム粒子の分散性を良好にし被研磨表面に傷をつけることなく、かつ高速に研磨することができる。本発明のスラリーに分散された酸化セリウム粒子は平均粒径が200nm以上400nm以下で粒度分布の半値幅が300nm以下とすることができる。本発明のスラリーのpHは7以上10以下が好ましく、8以上9以下がより好ましい。スラリー調整後、ポリエチレン等の容器に入れ5~55℃で7日以上、より好ましくは30日以上放置して使用すれば傷の発生が少なくなる。本発明のスラリーは分散性に優れ沈降速度が遅く、直径10cm高さ1mの円中のどの高さの位置でも2時間放置濃度変化率が10%未満である。

【0016】本発明の酸化セリウム研磨剤が使用される無機絶縁膜の作製方法として、低圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。低圧CVD法による SiO_2 絶縁膜形成は、 Si 源としてモノシラン： SiH_4 、酸素源として酸素： O_2 を用いる。この SiH_4 - O_2 系酸化反応を400℃程度以下の低温で行わせることにより得られる。高温リフローによる表面平坦化を図るために

リン： P をドーピングするときには、 SiH_4 - O_2 - PH_3 系反応ガスを用いることが好ましい。プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、 Si 源として SiH_4 、酸素源として N_2O を用いた SiH_4 - N_2O 系ガスとテトラエトキシシラン（TEOS）を Si 源に用いたTEOS- O_2 系ガス（TEOS-プラズマCVD法）が挙げられる。基板温度は250℃~400℃、反応圧力は67~400Paの範囲が好ましい。このように、本発明の SiO_2 絶縁膜にはリン、ホウ素等の元素がドーピングされていても良い。

【0017】所定の基板として、半導体基板すなわち回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に SiO_2 絶縁膜層が形成された基板が使用できる。このような半導体基板上に形成された SiO_2 絶縁膜層を上記酸化セリウム研磨剤で研磨することによって、 SiO_2 絶縁膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはスラリーが溜まる様な溝加工を施すことが好ましい。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は半導体が飛び出さない様に100rpm以下の低回転が好ましく、半導体基板にかかる圧力は研磨後に傷が発生しない様に1 kg/cm^2 以下が好ましい。研磨している間、研磨布にはスラリーをポンプ等で連続的に供給する。この供給量には制限はないが、研磨布の表面が常にスラリーで覆われていることが好ましい。

【0018】研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。このようにして平坦化された SiO_2 絶縁膜層の上に、第2層目のアルミニウム配線を形成し、その配線間および配線上に再度上記方法により SiO_2 絶縁膜を形成後、上記酸化セリウム研磨剤を用いて研磨することによって、絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数の半導体を製造する。

【0019】本発明の酸化セリウム研磨剤は、半導体基板に形成された SiO_2 絶縁膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成された SiO_2 絶縁膜、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズムなどの光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレー

タ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザ用LEDサファイア基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨するために使用される。

【0020】このように本発明において所定の基板とは、SiO₂絶縁膜が形成された半導体基板、SiO₂絶縁膜が形成された配線板、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズムなどの光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザ用LEDサファイア基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を含む。

【0021】

【実施例】

実施例1

(酸化セリウム粒子の作製1) 炭酸セリウム水和物2kgを白金製容器に入れ、800℃で2時間空气中で焼成することにより黄白色の粉末を約1kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は30～100ミクロンであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が190nm、最大値が500nmであった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RIETAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が0.080、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が0.223であった。酸化セリウム粉末1kgをジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの小さな粒子の他に、1ミクロンから3ミクロンの大きな粉碎残り粒子と0.5から1ミクロンの粉碎残り粒子が混在していた。粉碎残り粒子は、一次粒子の凝集体ではない。粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RIETAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が0.085、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が0.264であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量はほとんどなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。さらにBET法による比表面積測定の結果、10m²/gであることがわかった。

【0022】(酸化セリウム粒子の作製2) 炭酸セリウム水和物2kgを白金製容器に入れ、750℃で2時間空气中で焼成することにより黄白色の粉末を約1kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は30

～100ミクロンであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が141nm、最大値が400nmであった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RIETAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が0.101、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が0.223であった。酸化セリウム粉末1kgをジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの小さな粒子の他に、1ミクロンから3ミクロンの大きな粉碎残り粒子と0.5から1ミクロンの粉碎残り粒子が混在していた。粉碎残り粒子は、一次粒子の凝集体ではない。粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RIETAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が0.104、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が0.315であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量はほとんどなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。さらにBET法による比表面積測定の結果、16m²/gであることがわかった。

【0023】(酸化セリウムスラリーの作製) 上記作製1、2の酸化セリウム粒子1kgとボリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40重量%)23gと脱イオン水8977gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを1ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることにより3wt.%研磨剤を得た。スラリーpHは8.3であった。スラリー粒子の粒度分布をレーザー回折法(測定装置：マルバンインスツルメンツ社製Master Sizer micropplus、屈折率：1.9285、光源：He-Neレーザー、吸収0で測定)を用いて調べたところ、中央値がともに200nmであった。最大粒子径は780nm以上の粒子が0体積%であった。スラリーの分散性およびスラリー粒子の電荷を調べるため、スラリーのゼータ電位を調べた。両側に白金製電極を取り付けてある測定セルに酸化セリウムスラリーを入れ、両電極に10Vの電圧を印加した。電圧を印加することにより電荷を持ったスラリー粒子はその電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。この移動速度を求めることにより粒子のゼータ電位を求めることができる。ゼータ電位測定の結果、それぞれマイナスに荷電し、-50mV、-63mVと絶対値が大きく分散性が良好であることを確認した。

【0024】(絶縁膜層の研磨) 保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS-ブラズマCVD法で作製したSiO₂絶縁膜を形成させたSiウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッ

ドを貼り付けた定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工荷重が 300 g/cm^2 になるように重しを載せた。定盤上に上記の酸化セリウムスラリー（固形分：3重量%）を 50 cc/min の速度で滴下しながら、定盤を 30 rpm で2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、 120°C の乾燥機で10分間乾燥させた。光干涉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨によりそれぞれ 600 nm 、 580 nm （研磨速度： 300 nm/min 、 290 nm/min ）の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。

【0025】実施例2

（酸化セリウム粒子の作製）炭酸セリウム水和物 2 kg を白金製容器に入れ、 700°C で2時間空気中で焼成することにより黄白色の粉末を約 1 kg 得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は $30\sim 100$ ミクロンであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が 50 nm 、最大値が 100 nm であった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法（RIETAN-94）による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が 0.300 、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が 0.350 であった。酸化セリウム粉末 1 kg をジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの小さな粒子の他に、 2 ミクロンから 4 ミクロンの大きな粉碎残り粒子と 0.5 から 1.2 ミクロンの粉碎残り粒子が混在していた。粉碎残り粒子は、一次粒子の凝集体ではない。粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法（RIETAN-94）による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が 0.302 、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が 0.412 であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量はほとんどなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。さらにBET法による比表面積測定の結果、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ であることがわかった。

【0026】（酸化セリウムスラリーの作製）上記作製の酸化セリウム粒子 1 kg とポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液（40重量%） 23 g と脱イオン水 8977 g を混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを2ミクロンフィルターでろ過を

し、さらに脱イオン水を加えることにより3wt.%研磨剤を得た。スラリーpHは8.0であった。スラリー粒子の粒度分布をレーザー回折法（測定装置：Master Sizer製micropilus、屈折率：1.9285）を用いて調べたところ、中央値が 510 nm で、最大粒子径は 1430 nm 以上の粒子が0%であった。スラリーの分散性およびスラリー粒子の電荷を調べるため、スラリーのゼータ電位を調べた。両側に白金製電極を取り付けてある測定セルに酸化セリウムスラリーを入れ、両電極に 10 V の電圧を印加した。電圧を印加することにより電荷を持ったスラリー粒子はその電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。この移動速度を求めることにより粒子のゼータ電位を求めることができる。ゼータ電位測定の結果、マイナスに荷電し、 -64 mV と絶対値が大きく分散性が良好であることを確認した。

【0027】（絶縁膜層の研磨）保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS-プラズマCVD法で作製した SiO_2 絶縁膜を形成させたSiウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工加重が 300 g/cm^2 になるように重しを載せた。定盤上に上記の酸化セリウムスラリー（固形分：3重量%）を 35 cc/min の速度で滴下しながら、定盤を 30 rpm で2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、 120°C の乾燥機で10分間乾燥させた。光干涉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により 740 nm （研磨速度： 370 nm/min ）の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。

【0028】実施例3

（酸化セリウム粒子の作製）炭酸セリウム水和物 2 kg を白金製容器に入れ、 800°C で2時間空気中で焼成することにより黄白色の粉末を約 1 kg 得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は $30\sim 100$ ミクロンであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が 190 nm 、最大値が 500 nm であった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法（RIETAN-94）による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が 0.080 、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が 0.223 であった。酸化セリウム粉末 1 kg をビーズミルを用いて湿式粉碎を行った。粉

砕粒子を含む液を乾燥し、乾燥粒子をボールミル粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの粒子まで粉碎されており、大きな粉碎残りは見られなかった。粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RIETAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター: Xの値が0.085、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター: Yの値が0.300であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量はほとんどなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。さらにBET法による比表面積測定の結果、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ であることがわかった。

【0029】(酸化セリウムスラリーの作製) 上記作製の酸化セリウム粒子1kgとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40重量%)23gと脱イオン水8977gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを1ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることにより3wt.%研磨剤を得た。スラリーpHは8.3であった。スラリー粒子の粒度分布をレーザー回折法(測定装置: MasterSizer製microplus、屈折率: 1.9285)を用いて調べたところ、中央値が290nmで、最大粒子径は780nm以上の粒子が0%であった。スラリーの分散性およびスラリー粒子の電荷を調べるため、スラリーのゼータ電位を調べた。両側に白金製電極を取り付けてある測定セルに酸化セリウムスラリーを入れ、両電極に10Vの電圧を印加した。電圧を印加することにより電荷を持ったスラリー粒子はその電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。この移動速度を求めることにより粒子のゼータ電位を求めることができる。ゼータ電位測定の結果、マイナスに荷電し、 -50 mV と絶対値が大きく分散性が良好であることを確認した。

【0030】(絶縁膜層の研磨) 保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS-プラズマCVD法で作製した SiO_2 絶縁膜を形成させたSiウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工加重が 300 g/cm^2 になるように重しを載せた。定盤上に上記の酸化セリウムスラリー(固形分: 3重量%)を 35 cc/min の速度で滴下しながら、定盤を 30 rpm で2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、 120°C の乾燥機で10分間乾燥させた。光干涉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により560nm(研磨速度: 280 nm/min)の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な

傷は見られなかった。

【0031】実施例4

(酸化セリウム粒子の作製) 炭酸セリウム水和物2kgを白金製容器に入れ、 700°C で2時間空気中で焼成することにより黄白色の粉末を約1kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は30~100ミクロンであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が50nm、最大値が100nmであった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RIETAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター: Xの値が0.300、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター: Yの値が0.350であった。酸化セリウム粉末1kgをビーズミルを用いて湿式粉碎を行った。粉碎粒子を含む液を乾燥し、乾燥粒子をボールミル粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの粒子まで粉碎されており、大きな粉碎残りは見られなかった。粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RIETAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター: Xの値が0.302、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター: Yの値が0.450であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量はほとんどなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。さらにBET法による比表面積測定の結果、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ であることがわかった。

【0032】(酸化セリウムスラリーの作製) 上記作製の酸化セリウム粒子1kgとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40重量%)23gと脱イオン水8977gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを1ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることにより3wt.%研磨剤を得た。スラリーpHは8.5であった。スラリー粒子の粒度分布をレーザー回折法(測定装置: MasterSizer製microplus、屈折率: 1.9285)を用いて調べたところ、中央値が290nmで、最大粒子径は780nm以上の粒子が0%であった。スラリーの分散性およびスラリー粒子の電荷を調べるため、スラリーのゼータ電位を調べた。両側に白金製電極を取り付けてある測定セルに酸化セリウムスラリーを入れ、両電極に10Vの電圧を印加した。電圧を印加することにより電荷を持ったスラリー粒子はその電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。この移動速度を求めることにより粒子のゼータ電位を求めることができる。ゼータ電位測定の結果、マイナスに荷電し、 -65 mV と絶対値が大きく分散性が良好であることを確認した。

【0033】(絶縁膜層の研磨) 保持する基板取り付け

用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS-プラズマCVD法で作製した SiO_2 絶縁膜を形成させた Si ウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工加重が 300 g/cm^2 になるように重しを載せた。定盤上に上記の酸化セリウムスラリー（固形分：3重量%）を 35 cc/min の速度で滴下しながら、定盤を 30 rpm で2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、 120°C の乾燥機で10分間乾燥させた。光干涉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により 400 nm （研磨速度： 200 nm/min ）の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、光

学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。

【0034】比較例

実施例と同様にTEOS-CVD法で作製した SiO_2 絶縁膜を形成させた Si ウエハについて、市販シリカスラリー（キャボット社製、商品名SS225）を用いて研磨を行った。この市販スラリーのpHは10.3で、 SiO_2 粒子を12.5wt%含んでいるものである。研磨条件は実施例と同一である。その結果、研磨による傷は見られず、また均一に研磨がなされたが、2分間の研磨により 150 nm （研磨速度： 75 nm/min ）の絶縁膜層しか削れなかった。

【0035】

【発明の効果】本発明の研磨剤により、 SiO_2 絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨することが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C09C 1/68
H01L 21/304 321

FI
C09C 1/68
H01L 21/304 321P

(72)発明者 倉田 靖
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内
(72)発明者 松沢 純
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72)発明者 丹野 清仁
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎工場内
(72)発明者 大概 裕人
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内